



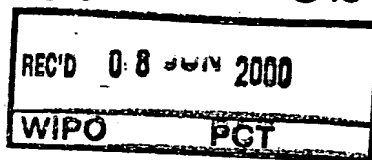
KONGERIKET NORGE

The Kingdom of Norway

NO 00/127

PCT/NO 00/00127

09/720329



S. Strømmen
4-20-01

Bekreftelse på patentsøknad nr

Certification of patent application no

1999 1916

Det bekreftes herved at vedheftede dokument er nøyaktig utskrift/kopi av ovennevnte søknad, som opprinnelig inngitt 1999.04.22

It is hereby certified that the annexed document is a true copy of the above-mentioned application, as originally filed on 1999.04.22

2000.04.27

Freddy Strømmen

Freddy Strømmen
Seksjonsleder

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Ellen B. Olsen

Ellen B. Olsen



PATENTSTYRET

Styret for det industrielle rettsvern

Opti42pr.NO - ~~OL~~/GM

16

22. april 1999

PATENTSTYRET

22.APR99 991916

Søker:

Opticom ASA
Brynsveien 3B
N-0667 OSLO NORGE

Oppfinnere:

oppgis senere

**Oppfinnelsens
tittel:**

Fremgangsmåte til fremstilling av elektroder som
kontakterer et halvledende organisk materiale, samt
anvendelser av fremgangsmåten

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til modifisering av injeksjonsegenskapene til elektroder som kontakterer et halvledende organisk materiale, hvor elektrodene spesielt inngår i en elektrodeanordning for en halvlederkomponent dannet med det halvledende organiske materiale.

- 5 Oppfinnelsen angår også anvendelser av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

- 10 Det er kjent at kontaktflaten mellom en ledende og en halvledende polymer har overlegne egenskaper med hensyn til ladningsinjeksjon. Eksempelvis har en ledende polymer basert på poly(3,4-etylendioksytiofen) (PEDOT) en meget høy arbeidsfunksjon som gjør den egnet som anode i halvlederkomponenter basert på organiske halvledere, men den høye motstanden til PEDOT begrenser ytelsen til komponenter på grunn av en svært høy seriemotstand. Dette er spesielt uheldig når elektrodene er dannet
- 15 mønstret med linjebredder i størrelsesordenen 1 μm . Slike komponenter vil være essensielle for å realisere høytetthetsminneceller til bruk i minner basert på polymer som minnemateriale. Det vil da være mulig å oppnå høy utlesningshastighet på grunn av at det benyttes høyt ledende elektroder og fremstillingen av minnecellene kan skje ved mikrofabrikasjon med mønstring av eksempelvis et metall sammen med sjikt av ledende polymer.

- 20 Hensikten med den foreliggende oppfinnelse er derfor å skaffe en fremgangsmåte til fremstillingen av en elektrode for bruk i organiske halvlederkomponenter og slik at elektroden kombinerer overlegne ladningsinjeksjonsegenskaper med høy konduktivitet. Videre er det en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en fremgangsmåte som tillater
- 25 fremstillingen av en elektrode av denne art med linjebredder i størrelsesorden 1 μm . Endelig er det også en hensikt med den foreliggende oppfinnelse å skaffe en fremgangsmåte til fremstilling av elektroder som kan benyttes i organiske tynnfilmioder med høyt likerettingsforhold eller i elektrodeanordninger i organiske tynnfilmtransistorer.

- 30 De ovennevnte hensikter og fordeler oppnås med en fremgangsmåte som er kjennetegnet ved de trekk som fremgår av det selvstendige krav 1 og de dertil vedføyde uselvstendige krav 2-15, samt med anvendelser av fremgangsmåten i henhold til krav 16 og 17.

Oppfinnelsen skal nå forklares nærmere med henvisning til den ledsagende tegning samt et vedføydd eksempel på polymerbaserte dioder med høyt likerettingsforhold fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse.

- 5 Fig. 1a viser et eksempel på strukturen til en ledende polymer,
fig. 1b et eksempel på strukturen til en konjugert polymer av klassen polytiofener,
fig. 1c et eksempel på strukturen til en konjugert polymer av klassen polyfenylenvinyler,
- 10 fig. 2a et grunnriss av en første utførelse av en diode dannet ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse,
fig. 2b et grunnriss av en annen utførelse av en diode dannet ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse, og
fig. 2c et snitt gjennom dioden på fig. 3b,
- 15 fig. 3a strøm/spenningskarakteristikkene for en komponent i henhold til kjent teknikk fremstilt under to forskjellige prosessbetingelser,
fig. 3b strøm/spenningskarakteristikkene for en komponent dannet ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, og for en komponent dannet i henhold til kjent teknikk,
- 20 fig. 3c strøm/spenningskarakteristikkene for en komponent dannet ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse, og for en komponent dannet i henhold til kjent teknikk,
fig. 3d strøm/spenningskarakteristikkene for en komponent dannet ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse, og for en komponent dannet i henhold til kjent teknikk,
- 25 fig. 3e strøm/spenningskarakteristikkene for en komponent dannet ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse, og for en komponent dannet i henhold til kjent teknikk, og
fig. 3f likerettingsforholdet for en standard diode dannet ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse.
- 30

Den foreliggende oppfinnelse benyttes til å realisere elektrodeanordninger for organiske halvlederkomponenter i tynnfilmteknikk. I anoden benyttes en ledende polymer i form av en konjugert polymer tilsatt en passende dopant. Fig. 1 viser strukturen til en slik ledende polymer hvor den konjugerte polymer er poly(3,4-etylendioksytiofen) (PEDOT) dopet med poly(4-styrenesulfonat) (PSS). Denne type ledende polymer vil i det følgende bli betegnet som PEDOT-PSS. Fig. 1b viser strukturen til en halvledende konjugert polymer av klassen polytiofener, nemlig poly(3-heksyltiofen) (P3HT) og fig. 1c viser strukturen til en annen halvledende konjugert polymer av klassen polyfenylenvinylen, nemlig poly(2-metoksy,5-(2'-etylheksyloksy)-1,4-fenylenvinylen) (MEH-PPV). Bruken av disse materialene er velkjent innen organiske halvlederteknologi.

Fig. 2a viser en første utførelse av en diode i tynnfilmteknikk dannet ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse. På et substrat 1 som er dannet av et isolerende materiale, eksempelvis glass eller silisium hvor overflaten er selektivt oksidert til silisiumdioksyd, er det mønstret avsatt en god elektronisk leder, eksempelvis et metall i form av tynne striper 2 som utgjør et første sjikt 2 i dioden. Metallet kan være valgt blant kalsium, mangan, aluminium, nikkel, kobber, sølv, gull eller platina. Da sjiktet 2 utgjør en del av anoden i dioden, kunne det være nærliggende tanke å velge et metall med høy arbeidsfunksjon, eksempelvis Au eller Pt. Imidlertid er disse edelmetallene mer eller mindre kjemisk inaktive og i hvertfall hva gull angår, også har tendenser til migrering inn i tilstøtende sjikt, er det mest hensiktsmessig å velge et metall med lav arbeidsfunksjon, f.eks. kobber, aluminium eller sølv som gir god hefting til det overliggende annet sjikt 3 som er dannet av en ledende polymer med høy arbeidsfunksjon. Ved den foreliggende oppfinnelse benyttes det i det annet sjikt 3 en ledende polymer i form av PEDOT dopet med PSS. På fig. 3a er dette annet sjikt 3 av PEDOT-PSS mønstret konformalt med det første sjikt 2 og kombinasjonen metall/PEDOT-PSS danner nå anoden 2,3 til dioden. Over anoden 2,3 anordnes det nå et tredje sjikt 4 av en halvledende polymer. I henhold til den foreliggende oppfinnelse benyttes da fortrinnsvis en halvledende polymer som poly(2-metoksy,5-(2'-etylheksyloksy)-1,4-fenylenvinylen) (MEH-PPV). Også andre halvledende polymerer som eksempelvis poly(3-heksyltiofen) (P3HT) kan være aktuelle. Over det tredje sjikt 4 av halvledende materiale påføres nå katoden 5 som en stripeelektrode dannet av metall med passende lav arbeidsfunksjon. Dette metall kan eksempelvis være aluminium, men er

ikke begrenset til bruken av dette og kan i prinsippet være dannet av andre materialer med tilsvarende elektronegenskaper, f.eks. indiumtinnoksyd (ITO). Dioden på fig. 3a fremtrer nå i sandwichstruktur med anoden dannet som flere mønstrede stripeelektroder og vil være representativ for utførelser hvor det aktive areal, dvs, halvledersjiktet 4, typisk har en størrelsesorden på 1 -100 μm^2 .

Fig. 2b viser en diodestruktur hvor metallsjiktet 2 i anoden 2,3 umønstret er avsatt f.eks. på den ene halvpart av substratet 1. Den ledende halvleder 3 som igjen fortrinnsvis kan være PEDOT-PSS, er avsatt hovedsakelig over hele metallsjiktet 2 og det fås nå en anode 2,3 som er godt egnet til bruk i høystrømdioder. Igjen er det aktive materiale 4 i form av en halvledende polymer avsatt over anoden 2,3 og derover er katoden 5, eksempelvis av aluminium, avsatt i form av to parallelle, brede striper og danner det fjerde sjikt i diodestrukturen. Fig. 2c viser et snitt gjennom dioden på fig. 2b tatt langs linjen i lengderetningen gjennom en katodestripe 5. Typisk kan utførelsen av dioden som vist på fig. 2b og 2c representere en diode med et aktivt parti, dvs. det aktive halvledersjikt 3, i en størrelsesorden på 6-10 mm^2 .

I hvert tilfelle fremtrer utførelsene på fig. 2 som organiske tynnfilm dioder i sandwichkonstruksjon.

Fig. 3a viser strøm/spenningskarakteristikken for en kjent komponent i planargeometri dannet med PEDOT mellom kobber elektroden, idet kurven med fylte sirkler gjengir karakteristikken for PEDOT spinndeponert med 4000 rpm og kurven med åpne sirkler karakteristikken for PEDOT spinndeponert med 1000 rpm. Avstanden mellom kobber elektrodene er ca. 1 mm og karakteristikken lineær, hvilket er typisk for en ohmsk motstand.

Fig. 3b viser strøm/spenningskarakteristikken uttrykt henholdsvis ved forstrøm i lederetningen og forstrøm i sperreretningen for en diode i henhold til kjent teknikk og en diode fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse. Den kjente diode er dannet med P3HT som halvledermateriale, spinndeponert ved 600 rpm fra en 5 mg/ml oppløsning og anordnet mellom henholdsvis en kobberanode og en aluminiumkatode. Forstrømmen i lederetningen er vist ved den øvre heltrukne linje og forstrømmen i sperreretningen ved den nedre heltrukne linje. Dioden fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse har

5 en anode 2,3 dannet av et dobbeltsjikt av kobber og PEDOT-PSS som ledende polymer og spinndeponert ved 3000 rpm. Det aktive halvledermateriale P3HT er spinndeponert ved 600 rpm fra en 5 mg/ml oppløsning, og katoden er dannet av aluminium. I dette tilfelle er karakteristikken bestemt ved to måleserier, og som det ses av fig. 2b, er resultatene praktisk talt identiske. De respektive måleserier skjelves henholdsvis ved kurver med åpne eller fylte sirkler. De to øvre, nesten sammenfallende kurver gjengir forstrømmen i lederetningen, mens de nedre kurver gjengir forstrømmen i sperreretningen. Forskjellen i forhold til den konvensjonelt utførte diode er åpenbar.

15 Tilsvarende viser fig. 3c strøm/spenningskarakteristikken for en diode i henhold til kjent teknikk og en diode fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Dioden i henhold til kjent teknikk omfatter MEH-PPP spinndeponert ved 800 rpm fra en 5 mg/ml oppløsning som halvledermateriale og anordnet i sandwich mellom henholdsvis en kobberanode og en aluminiumkatode. Strøm/spenningskarakteristikken er her representert ved en kurve med fylte sirkler. Dioden fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse benytter det samme organiske halvledermateriale MEH-PPV avsatt under tilsvarende betingelser, mens anoden igjen er et dobbeltsjikt av kobber med PEDOT-PSS spinndeponert ved 4000 rpm og katoden dannet av aluminium. Karakteristikken er i dette tilfelle vist som en kurve med åpne sirkler og forskjellen mellom karakteristikken til den kjente komponent og komponenten fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse, er igjen helt åpenbar.

Fig. 3d gjengir tilsvarende som på fig. 3c strøm/spenningskarakteristikkene for de samme komponenter, idet henholdsvis den ledende halvleder og det aktive, organiske halvledermateriale er avsatt under nøyaktig de samme betingelser, men i begge tilfeller er nå anoden dannet med aluminium.

30 Fig. 3e gjengir strøm/spenningskarakteristikken for en diode i henhold til kjent teknikk og en diode fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Den kjente diode omfatter aktivt materiale bestående av MEH-PPV spinndeponert ved 600 rpm fra en 5 mg/ml oppløsning og anordnet i sandwich mellom en nikkelanode og en aluminiumkatode. Karakteristikken er i dette tilfelle vist ved en kurve med fylte sirkler. Dioden

5 dannet ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse omfatter en anode dannet med et dobbeltsjikt av nikkel og PEDOT-PSS spinndeponert ved 4000 rpm, mens det aktive materiale er MEH-PPV spinnavsatt ved 600 rpm fra en 5 mg/ml oppløsning og katoden igjen aluminium. Karakteristikken er i dette tilfelle vist ved en kurve med åpne sirkler.

10 Endelig viser fig. 3f likerettingsforholdet for en standard diode fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse og med en anode i form av et dobbeltsjikt av Cu/PEDOT-PSS, den aktive organiske halvleder i form av MEH-PPV og aluminium som katode. Det vil ses at det for spenninger på 3V og over fås et likerettingsforhold så høyt som $10^6 - 10^7$.

15 Ved den foreliggende oppfinnelse vil anoder dannet i form av et dobbeltsjikt med metall, eventuelt en halvleder eller en halvleder og et metall i kombinasjon, under et sjikt av en ledende polymer i form av PEDOT-PSS forbedre ledningsevnen. Metallet eller halvlederen i anoden kan være Cu eller Al som begge har lav arbeidsfunksjon, men i kombinasjon med PEDOT fremtrer anoden med essensielt den høye arbeidsfunksjonen til PEDOT. Samtidig vil kombinasjonen av metall og PEDOT forbedre konduktiviteten til anoden. PEDOT-PSS sjiktet modifiserer injeksjonsegenskapene til
20 anodemetallet som har lav arbeidsfunksjon og sikrer en problemfri hullinjeksjon. Dersom anoden var fremstilt av bare metall, ville strømflyten bli kontaktbegrenset, men bruken av PEDOT-PSS gjør at strømflyten nå blir volumbegrenset. Ved bruk av en metall/PEDOT-PSS-anode er det som vist på fig. 2f, mulig å fremstille dioder med et likerettingsforhold på inntil syv størrelsesordener. En vesentlig fordel som fås ved å benytte en anode bestående av metall og en ledende polymer, er mulighetene av å mønstre anoden. Bruken av metall under PEDOT gir høyere ledningsevne langs elektrodene sammenlignet med den ledende polymer selv. Selv med
25 mønstrede elektroder med linjebredder i størrelsesorden 1 μm , kan det fås høy strømtetthet kombinert med overlegne ladningsinjeksjonsegenskaper. Dette kan benyttes til å realisere minneceller i polymerminner med høy lagringstetthet og det vil kunne oppnås høye utlesningshastigheter på grunn av de høytledende elektroder. Samtidig kan minnecellene realiseres med linjebredder i størrelsesorden 1 μm ved passende mønstring av
30 metall/polymersjiktet. Det skal i den forbindelse bemerkes at kontakten

mellom hvilken som helst metall i anoden og høyt dopet ledende polymer vil være ohmsk.

5 Nedenfor følger illustrert med egne figurer, eksempler på dioder fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse og de oppnådde strøm/spenningskarakteristikker.

Example

10 A large effort has been done towards fabrication of electronic devices using polymers ^[1,2]. Most of these are directed towards field effect transistors and diodes, in imitation of silicon electronics. Among the diodes, both light emitting diodes and light detecting diodes constitute the major fraction of the studies; in both of these a transparent electrode is suitable. However, a high rectification organic diode is quite important for a broad spectrum of electronic applications. In order to fabricate diodes based on semiconducting polymers with high rectification, one needs materials that allow efficient charge injection through the polymer under forward bias, and much less so under reverse bias. Normally this is achieved using materials that match in energy position, or make low potential barriers, to the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) levels of the polymer. In the reverse bias both barriers for electrons and holes must be high enough to keep the current low, having thus as a result a high rectification ratio. But it is not just the energy levels that matter. The interface properties and the quality of the polymer film formed onto a given metal can define the diode properties; often polymer film spincoated onto inert materials such as gold presents pin holes that is not acceptable, if one needs to evaporate an upper electrode on top of the polymer film, in a sandwich geometry. The conducting/semiconducting polymer interface tends to have good adhesion. The oxidised conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) was found to have the high work function value 5,2 eV ^[3] which allows efficient hole injection ^[4] in LEDs or collectors ^[5,6] in photodiodes. However, the higher resistance of PEDOT-PSS compared with ordinary metals may compromise the diode performance in thin patterned lines, due to voltage drop under high currents. To handle this problem, a metal layer under the polymer is used. Any metal can be used as the underlying layer as it is not necessary to match the work function of the metal (ϕ_m) with the work function of PEDOT (ϕ_{PEDOT}). Diodes made with several metals (Al (4,2 eV),

15
20
25
30
35

Ag (4,3 eV), Cu (4,5 eV)) were tested. In all cases the current flow of holes that was contact-limited ^[7] changed to bulk-limited when a PEDOT-PSS layer was used between the anode metal and the semiconducting polymer MEH-PPV (poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)).

5 In order to study the electrical properties of diodes with different active areas copper was chosen as the underlying layer, particularly due to its good stability and etching properties. The Cu/PEDOT-PSS interface was demonstrated to be ohmic with a contact resistance $r_c \approx 7 \Omega/\square$. The ohmic behaviour of Cu/PEDOT-PSS interface is an important asset for its use as an
10 electrode in diodes. The contact resistance of Cu/PEDOT-PSS interface was measured using planar geometry to provide a copper surface similar to that used for the diodes.

The diodes were constructed in sandwich geometry using Cu/PEDOT-PSS as the anode and Al as the cathode ($\phi = 4.2$ eV). They were mounted onto a
15 glass or Si with 2 μm thick oxide substrate, as shown in figs. 1a-c. Figure 1b shows the geometry for the ordinary diodes, usually with 6-10 mm^2 active area. For these diodes the copper layer was deposited by evaporation to a preferred thickness of 200 nm onto one half of the substrate. The PEDOT-PSS (Bayer AG, Germany) layer with a thickness of 80 nm, was
20 deposited by spin coating from a solution of water with 30% isopropanol, and filtered using 1 μm pore glass filter. The PEDOT-PSS was patterned conformally onto the copper and then annealed for 5 min. in 120° C. It was noted that the PEDOT-PSS solution reacts with copper oxide, etching the surface of the Cu film, which eases the formation of the contact. The
25 semiconducting polymer layer was deposited by spin coating using a MEH-PPV polymer dissolved into chloroform at the concentration of 5mg/ml, to a thickness of 190 nm. The second electrode Al was vacuum evaporated through a shadow mask defining the active area. For the diodes with 1 μm^2 and 10 μm^2 of active area the construction followed the patterning steps
30 common in the Si technology ^[8]. The processing includes patterning of Cu layer (200 nm thick) with PEDOT(PSS) (80 nm thick) on top in 500 μm long stripes with width of 1 μm and 10 μm , followed by the annealing treatment. This patterned substrate was covered with MEH-PPV by spin coating and Al was sputtered on top and patterned in stripes similar to Cu in order to make
35 intersections of 1 μm^2 and 100 μm^2 . The geometry of a diode of this kind is presented in fig. 1b.

The I-V characteristics of two similar diodes made using MEH-PPV polymer is presented in fig. 2, one of them with Cu/PEDOT-PSS as anode and the other just copper. The measurements were performed using a Hewlett Packard 4156A precision semiconductor parameter analyser in dark environment. It is possible to notice the difference in the shape of the current-voltage dependence regarding the inclusion of the PEDOT-PSS layer. Due to higher value of the work function of PEDOT-PSS (5.2 eV) compared to Cu (4.5 eV), the energy barrier for hole injection from PEDOT-PSS to the MEH-PPV is $\phi \approx 0.1$ eV. This is much smaller than that from Cu to MEH-PPV which is $\phi \approx 0.8$ eV,^[9] as the current limitation in this two situations are different. Copper presents a contact-limited current regime; in this low injection regime the current densities are small and space charge effects can be neglected. With the inclusion of a thin layer of PEDOT-PSS it will be possible to make a transition to a bulk-limited current regime where the forward current is mostly due to the positive carriers coming from the Cu/PEDOT-PSS electrode. The Cu/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Al diodes presented a J(V) function with three limiting regions, J being the current density. From 0 to 1 volt the current is at the noise level of the equipment; little charge flow occurs. This condition is due to the difference in the work function values of the electrodes PEDOT-PSS and Al (≈ 1 eV) which creates an inherent potential^[10] in the polymer layer that opposes hole injection. One first has to apply this voltage in order to inject charge. Between 1 and 2 volts the current has an exponential behaviour, and increases by five orders of magnitude. This dramatic increase is a property of the interface PEDOT-PSS/MEH-PPV with its low energy barrier. Beyond 2 volts the current becomes dependent on the transport properties of the MEH-PPV layer. The inset in fig. 2 presents the rectification ratio value of this diode as a function of voltage, the rectification ratio being taken by dividing the forward by the reverse current. At 3 volts it already shows a rectification ratio of six orders of magnitude, increasing to seven between 4 and 8 volts. Beyond 8 volts the injection of holes from Al to MEH-PPV increases the reverse current decreasing the rectification ratio value.

The Cu/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Al diodes with $100 \mu\text{m}^2$ of active area presented similar shape of the forward current-voltage characteristics, as can be seen in the inset in fig 3 where in order to compare the I-V characteristics of both diodes, the current density, are plotted both for the diode in fig. 2

(8 mm²) and for the diode with 100 μm². The shift in the absolute value of the current can be understood due to the thickness difference between the diodes. The scaling is quite consistent. However, for a diode 100 times smaller than the latter the current level is quite low, around the noise level as can be seen in the inset in fig. 4, where the I-V characteristics for the current density of both the diode with 1 μm² active area and the ordinary one are plotted. The function J(V) for the smaller diode is plotted up to twenty volts. It will be seen that its behaviour and shape do not scale very well with the larger diode. In these small diodes, the area extension is only ten times the thickness of the layers, and fringe fields are expected to start becoming important; even more important may be the existing irregularities causing any geometrical estimates to err.

The electrical transport properties of conjugated polymers and polymer/metals junctions has been studied for quite some time. The first attempt in modelling the PPV based diodes were based on the Fowler-Nordheim model describing the tunnelling process in the diode. It was possible to obtain the approximate values for barrier heights ^[11] and for the polymer energy levels ^[12,13]. A number of models has since then been presented taking in account more parameters for detailing the interface properties ^[7,14-17]. It is proposed that when the current is contact-limited it can be determined by the image force, ^[15,16] the effect of Coulomb trapping of carriers at the interface. This trapping results in an increase of the energy barrier height, decreasing the injection flow. It was concluded that the presence of an insulating material free of traps could increase the charge injection ^[15]. In the case of PEDOT-PSS it was shown ^[3] that during the deposition of this material by spin coating a segregation of PEDOT and PSS takes place. PSS is an insulating material and it was found to form a thin layer all over the PEDOT surface film. This thin layer cannot trap charges from the electrode which may account for the improvement in the carrier injection from PEDOT. The bulk-limited current of MEH-PPV has been studied and reported by several research groups ^[9,18,19]. It was found that at high fields MEH-PPV presents a spatial charge limitation of the current, and also that mobility is dependent on the applied electric field. In the present case the behaviour is similar, as the current does not depend on V² precisely because of the field-dependent mobility. This was proposed in a recent study ^[20]. The use of a model developed by P. N Murgatroyd ^[21] combines spatial

charge limitation dependence with the non-constant mobility in the same equation. From these models one can evaluate the data obtained herein by plotting the high field current in the function format JL^3 versus $(VL)^{0.5}$, where J is the current density, L the polymer thickness and V the applied voltage minus the built-in voltage of the diodes. For the present invention this
5 enabled a data fit and gave similar values for the polymer parameters μ_0 and E_0 , i.e. the zero field mobility and the characteristic field respectively.

In summary, the present invention provides a high rectification ratio polymer diode using two low work function metals, where the anode was modified by
10 the introduction of a conducting polymer layer, PEDOT doped with PSS. With this surface modification it was possible to transit from a low injection contact-limited current to a high injection bulk-limited current. The PEDOT/PSS segregation might add to the charge injection by avoiding Coulomb trapping at the interface due to the force image effects. The
15 possibility of making these diodes patterned on micrometer scale has been shown.



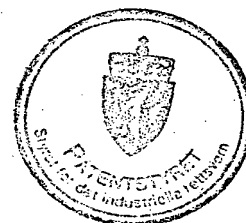
Figure Captions - pages 13, 14, 15, 16

Figs. 1a-c - The diodes used were fabricated in sandwich structure Cu/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Al in two models depending on the size. Fig. 3a shows the structure of the $1 \mu\text{m}^2$ and $100 \mu\text{m}^2$ diodes and figs. 3b and 3c show the structure of the 8 mm^2 .

Fig. 2 - Semi-log plot of the current-voltage characteristics of two similar MEH-PPV based diodes using different anodes Cu (open circles) and Cu/PEDOT-PSS (solid circles). The inset graph shows a semi-log plot of the rectification ratio versus voltage for the Cu/PEDOT-PSS anode diode.

Fig. 3 - Scaling the forward current density of a Cu/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Al $100 \mu\text{m}^2$ diode (solid triangles) with the forward current density of the diode presented in Fig. 2. The inset presents a semi-log plot of the current-voltage characteristics of the $100 \mu\text{m}^2$ diode.

Fig. 4 - Scaling the forward current density of a Cu/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Al $1 \mu\text{m}^2$ diode (open squares) with the forward current density of the diode presented in Fig. 2. The inset presents a linear plot of the current-voltage characteristics of the $1 \mu\text{m}^2$ diode.



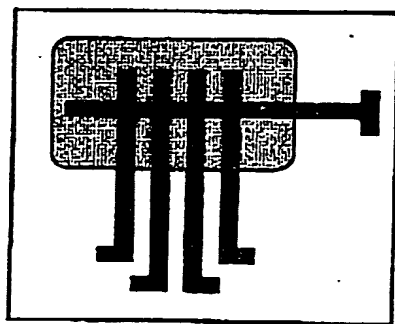


Fig 1A

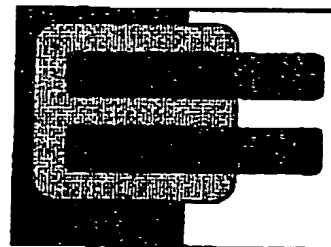


Fig 1B

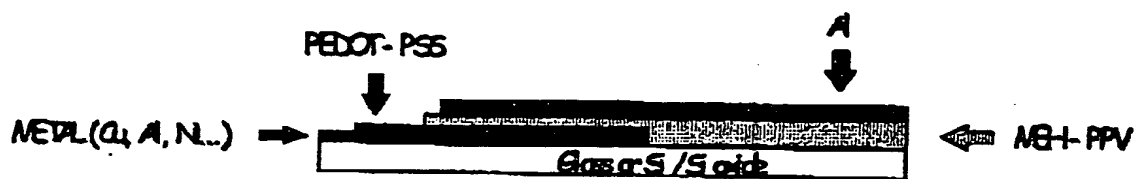


Fig. 1C

Fig 1



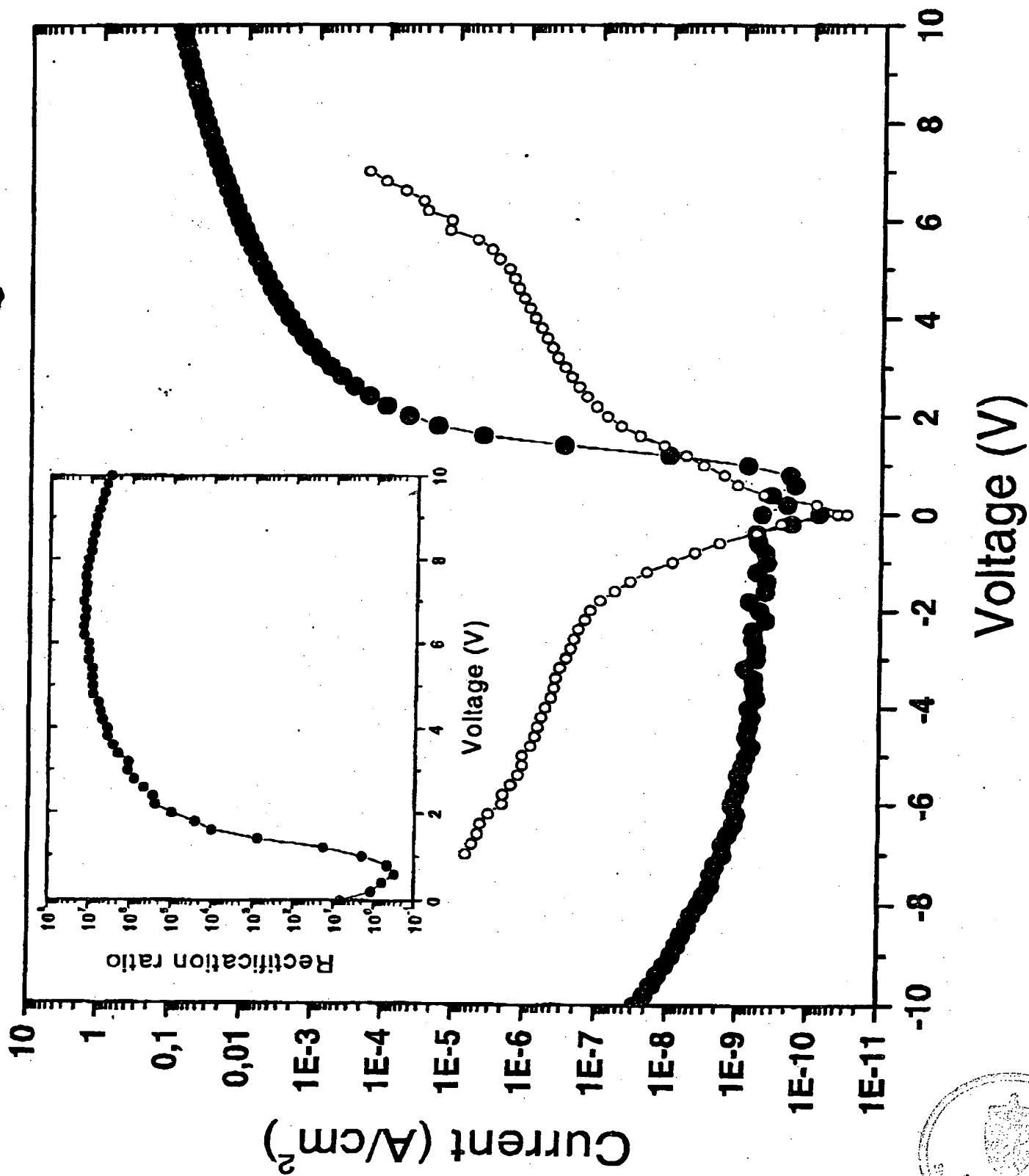
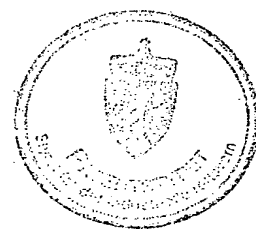


Fig. 2



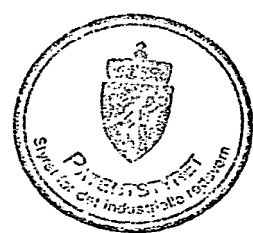
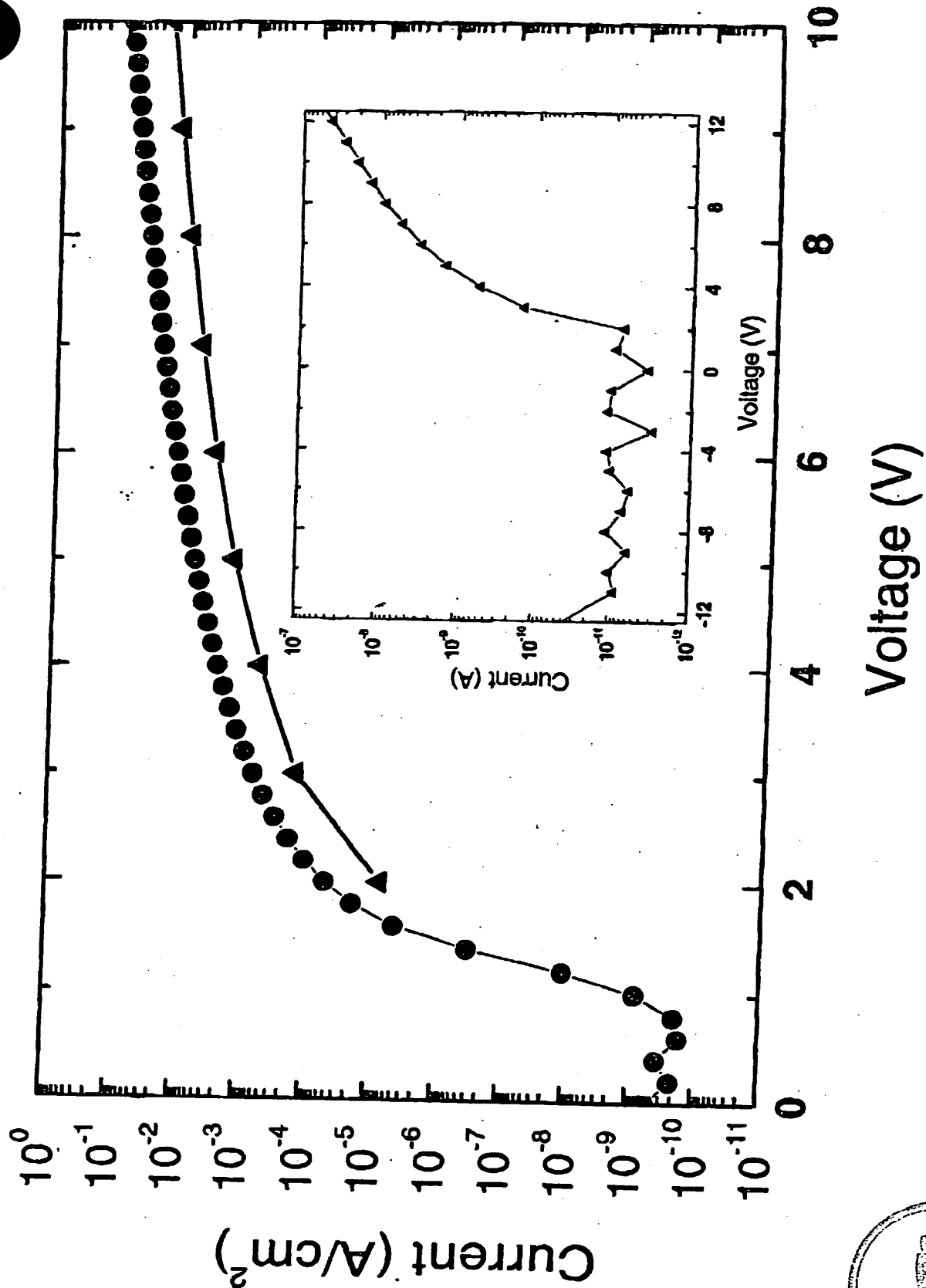
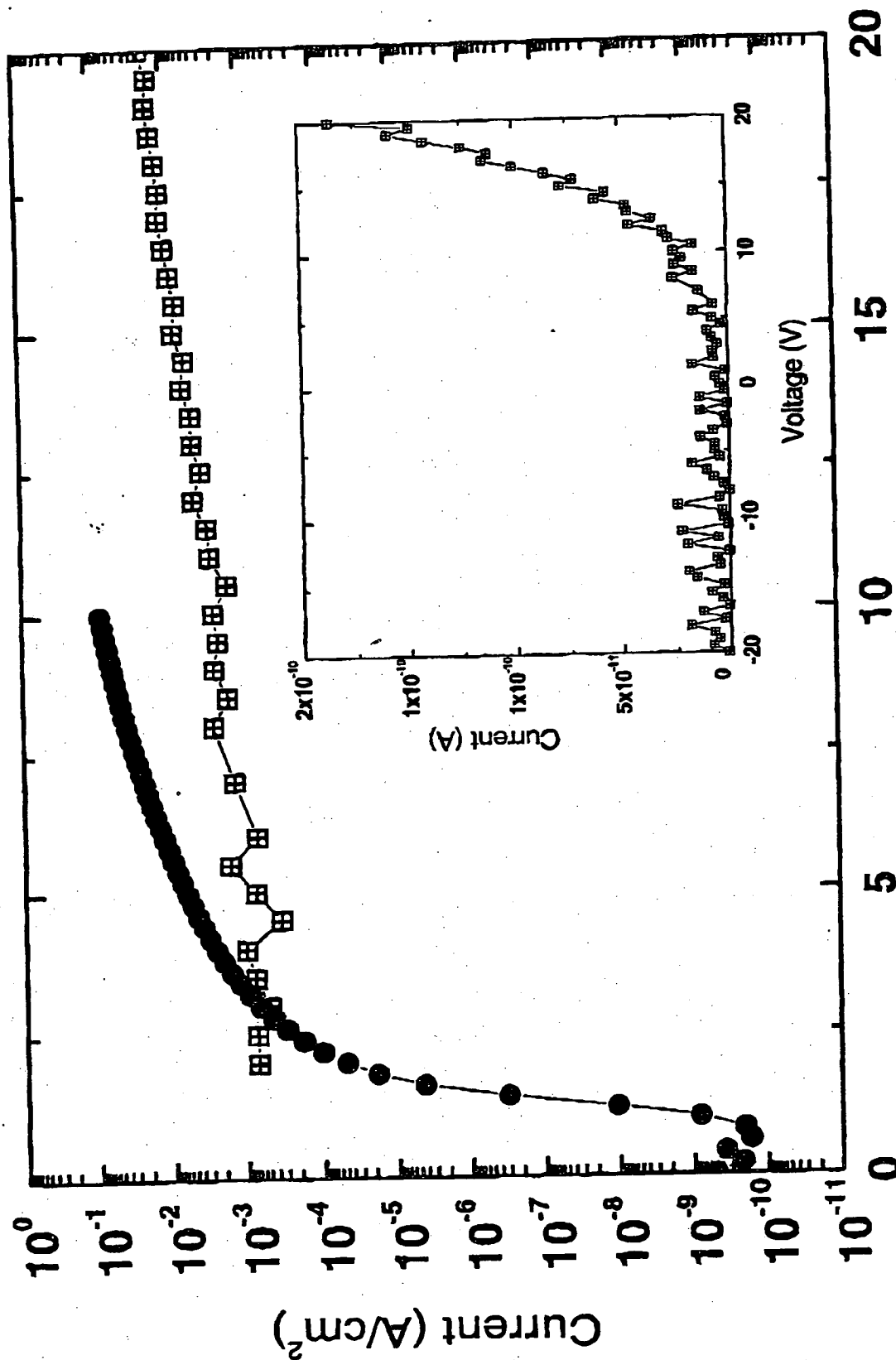
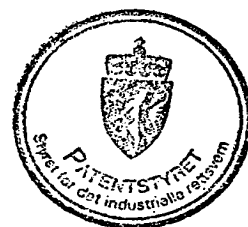


Fig. 3

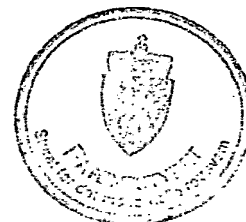


Voltage (V)

Fig 4



- [¹] Z. Bao, A. Dodabalapur and A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Letters*, vol. 69, 4106 (1996)
- [¹] H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, *Science*, vol. 280, 1741 (1998)
- [¹] G. Greczynski, Th. Kugler and W. R. Salaneck, *Thin Solid Films* to be published
- [¹] Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **85** 1397 (1997)
- 5 [¹] L.S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson M. R. Andersson and O. Inganäs. *Adv. Materials*, **10**, 774 (1998)
- [¹] M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson and R. H. Friend, *Nature*, **395**, 257, (1998)
- [¹] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davis and P. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3162
- 10 (1998).
- [¹] Private communication from IMC.
- [¹] I. H. Campbell, P. S. Davis, D. L. Smith, N. N. Barashkov and J. P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1863 (1998).
- [¹] G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock and J. C. Scott, *J. Appl. Phys.*, **84**, 1583 (1998).
- 15 [¹] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656 (1994).
- [¹] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman, F. C. Nart, L. O. Péres and E. L. de Sá, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3194 (1994).
- [¹] L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, F. C. Nart, L. O. Péres and E. L. de Sá, *J. Chem. Phys.*, **105**, 10614 (1996).
- 20 [¹] M. Koehler and I. A. Hümmelgen, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3254 (1997).
- [¹] E. M. Conwell and M. W. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1867 (1997)
- [¹] M. N. Bussac, D. Michoud and L. Zuppiroli, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1678 (1998).
- [¹] M. Koehler and I. A. Hümmelgen, *Interface Science*, **6**, 235 (1998).
- [¹] P. W. Blom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vleggar, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3308
- 25 (1996).
- [¹] L. Bozano, S. A. Carter, J. C. Scott, G. G. Malliaras and P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, (1999).
- [¹] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock and C. Scott, *PRB*, **58**, R13411 (1998).
- [¹] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D*, **3**, 151 (1970).



PATENTKRAV

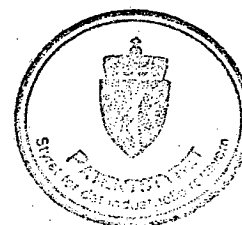
1. Fremgangsmåte til modifisering av injeksjonsegenskapene til elektroder som kontakterer et halvledende organisk materiale, hvor elektrodene spesielt inngår i en elektrodeanordning for en halvlederkomponent dannet med det halvledende organiske materiale, karakterisert ved å avsette et første sjikt av ledende eller halvledende materiale eller av en kombinasjon av et ledende og halvledende materiale som et mønstret eller umønstret sjikt på et isolerende substrat, slik at minst et parti av substratet er dekket av dette første sjikt, å avsette et annet sjikt av en ledende polymer med en gitt høy arbeidsfunksjon over det første sjikt, slik at sjiktet av den ledende polymer hovedsakelig dekker det første sjikt eller er konformalt med dette, idet kombinasjonen av det første sjikt og det annet sjikt skal utgjøre anoden i en elektrodeanordning, å avsette tredje sjiktet av en halvledende polymer over anoden og eventuelt minst et parti av substratet som ikke er dekket av anoden, og å avsette et mønstret eller umønstret fjerde sjikt av et metall som har en gitt arbeidsfunksjon lavere enn den for den ledende polymer, idet det fjerde sjikt utgjør katoden i elektrodeanordningen.
2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, karakterisert ved at det som ledende materiale i det første sjikt benyttes et metall.
3. Fremgangsmåte i henhold til krav 2, karakterisert ved at metallet velges blant kalsium, mangan, aluminium, nikkel, kobber, sølv, gull eller platina.
4. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, karakterisert ved at det halvledende materiale i det første sjikt velges blant silisium, germanium, eller galliumarsenid.
5. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, karakterisert ved at arbeidsfunksjonen til det ledende og/eller halvledende materiale i det første sjikt endres ved avsetningen av det annet sjikt, slik at anodens arbeidsfunksjon hovedsakelig blir lik den ledende polymers.

6. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,
karakterisert ved at det annet sjikt avsettes som en dispersjon fra
en dispergent eller som et oppløst stoff fra en oppløsning.
- 5 7. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,
karakterisert ved at det annet sjikt avsettes i en
smeltepåføringsprosess.
8. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,
karakterisert ved at det som ledende polymer benyttes en dopet,
konjugert polymer.
- 10 9. Fremgangsmåte i henhold til krav 8,
karakterisert ved at det som ledende polymer benyttes
poly(3,4-etylendioksytiofen)(PEDOT) dopet med poly(4-styren sulfonat)
(PSS).
- 15 10. Fremgangsmåte i henhold til krav 8,
karakterisert ved at det som dopant for den konjugerte polymer
benytter poly(4-styren sulfonat) (PSS).
- 20 11. Fremgangsmåten i henhold til krav 1,
karakterisert ved at den konjugerte polymer velges blant
poly(3,4-dioksyetylentiofen) (PEDOT), en kopolymer som innbefatter
monomeren 3,4-dioksyetylentiofen, substituerte poly(tiofener), substituerte
poly(pyrroler), substituerte poly(aniliner) eller kopolymerer av disse.
- 25 12. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,
karakterisert ved at det som halvledende polymer i det tredje
sjikt benyttes poly(2-metoksy, 5-(2'-etylheksyloksy)-1,4-fenylenvinylen))
(MEH-PPV) eller poly(3-heksyliofofen) (P3HT).
13. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,
karakterisert ved at det halvledende organiske materiale i det
tredje sjikt velges blant konjugerte polymerer eller henholdsvis krystallinske,
polykrystallinske, mikrokrySTALLINSKE eller amorfe organiske forbindelser.
- 30 14. Framgangsmåte i henhold til krav 1,
karakterisert ved at metallet i det fjerde sjikt velges blant metaller
som har en lavere arbeidsfunksjon enn katodens.

15. Fremgangsmåte i henhold til krav 14, karakterisert ved at det som metall i det fjerde sjikt benyttes aluminium.

5 16. Anvendelse av fremgangsmåten i henhold til et av kravene 1-15 til fremstilling av elektrodeanordningen i en organisk tynnfilmdiode.

17. Anvendelse av fremgangsmåten i henhold til et av kravene 1-15 til fremstilling av elektrodeanordninger i en transistorstruktur, spesielt i en organisk tynnfilmtransistor eller en hybrid tynnfilmtransistor.



SAMMENDRAG

I en fremgangsmåte til modifisering av injeksjonsegenskapene til elektroder som kontakterer et halvledende organisk materiale, hvor

5 elektrodene spesielt inngår i en elektrodeanordning for en halvlederkomponent dannet med det halvledende organiske materiale, dannes en elektrode som utgjør anoden i elektrodeanordningen i form av et dobbeltsjikt bestående av et ledende

10 eller halvledende materiale eller en kombinasjon av disse, samt av en ledende polymer med høy arbeidsfunksjon. Den ledende polymer kontakterer det halvledende organiske materiale som på sin side kontaktes av katoden som er dannet av et metall

15 med en arbeidsfunksjon lavere enn den for den ledende polymer. Fortrinnsvis benyttes som ledende materiale i anoden et metall, gjerne med lav arbeidsfunksjon, men som gir god hefting til den ledende polymer. Fortrinnsvis benyttes aluminium

20 som metall i katoden.

Anvendelse til fremstilling av elektrodeanordninger i en organisk tynnfilm-diode eller en transistorstruktur, spesielt en organisk tynnfilmtransistor eller en hybrid

25 tynnfilmtransistor.



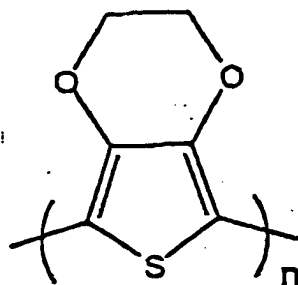


FIG. 1A

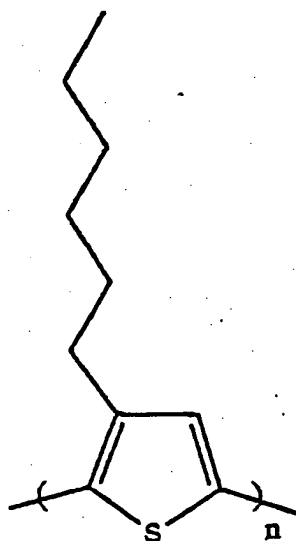


FIG. 1B

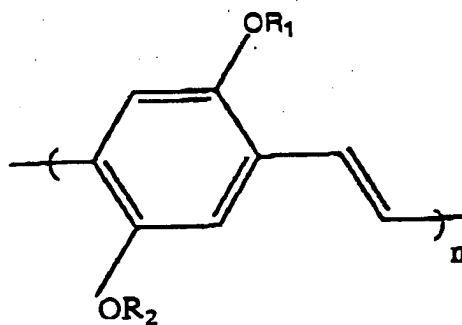
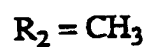
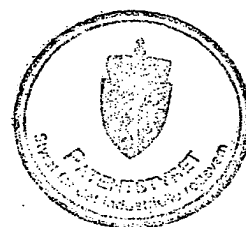


FIG. 1C



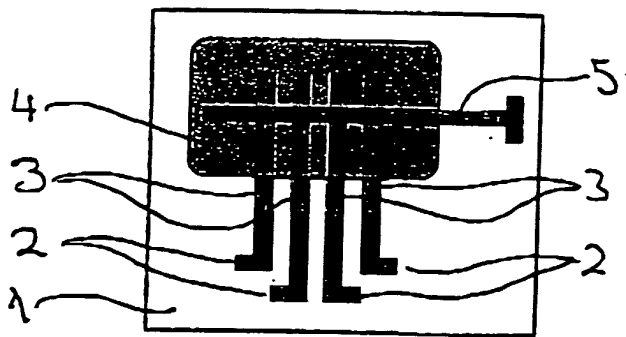


FIG. 2A

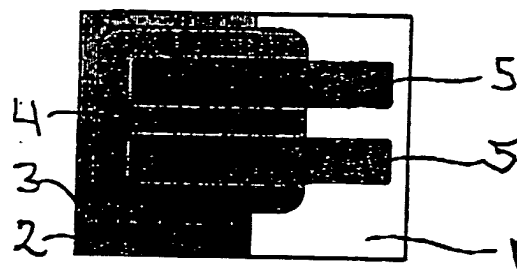


FIG. 2B

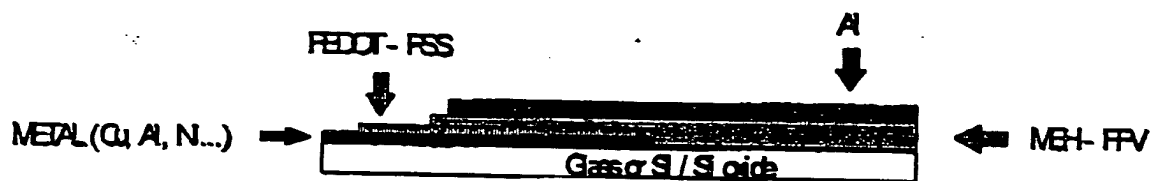
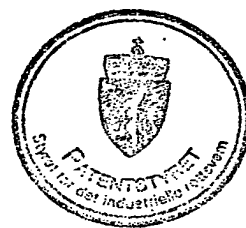


FIG. 2C



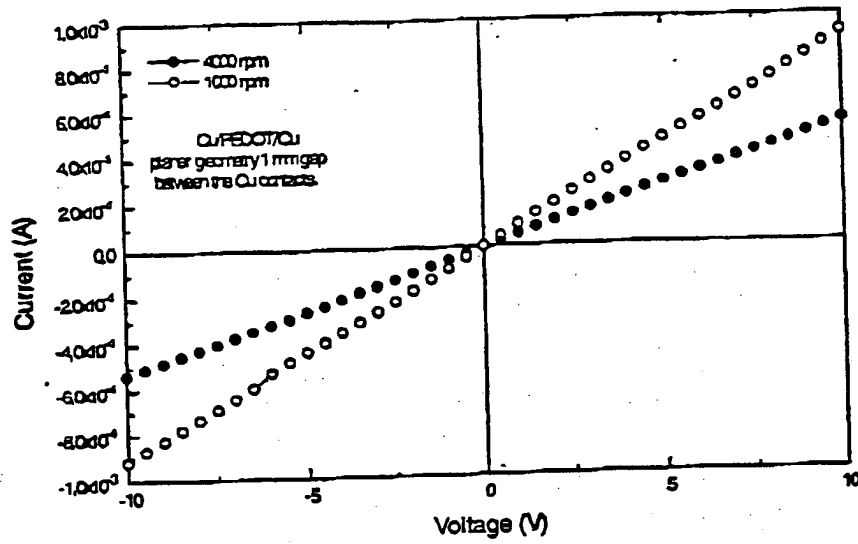


FIG. 3A

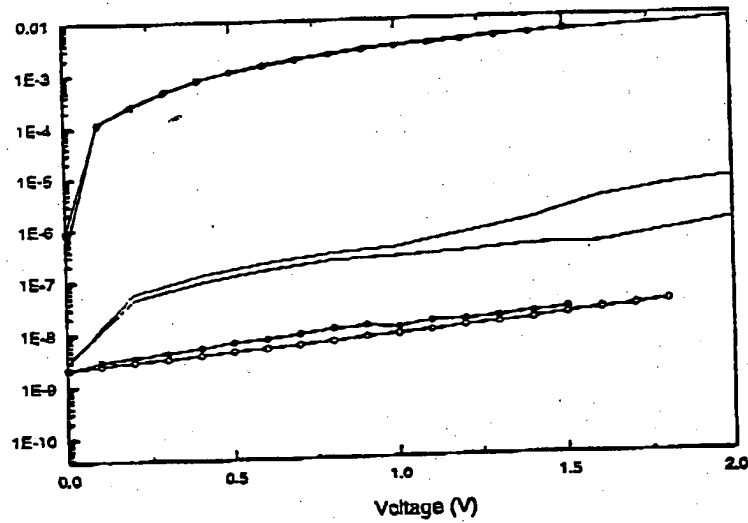
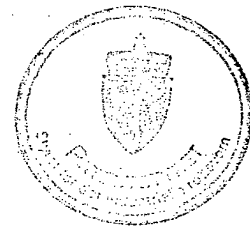


Fig. 3B



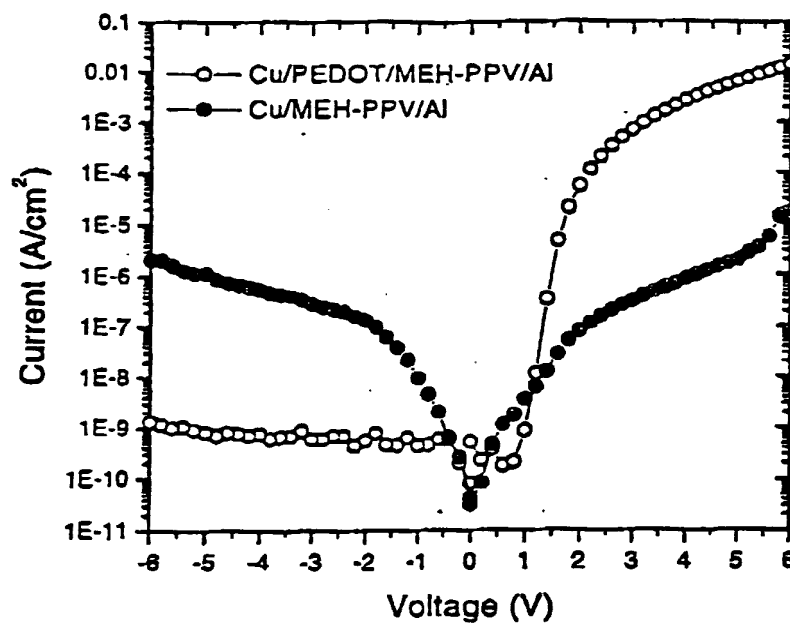


Fig. 3C

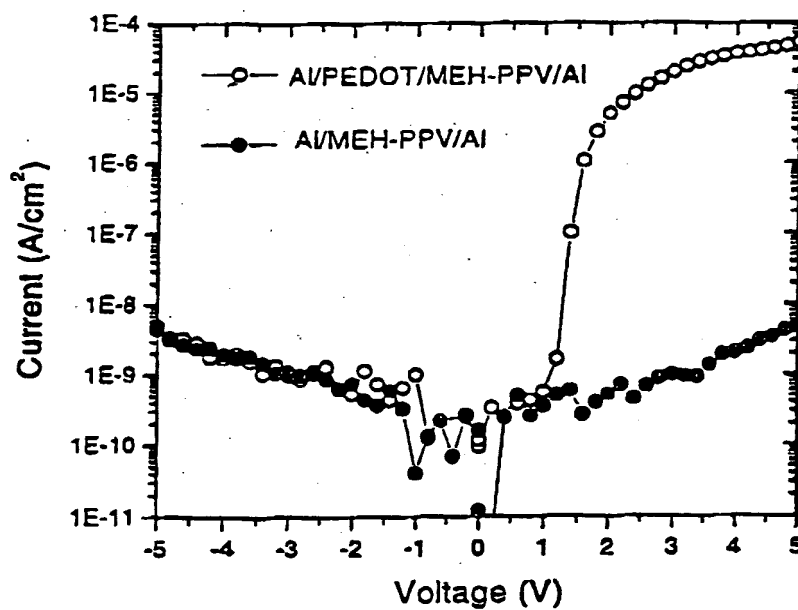
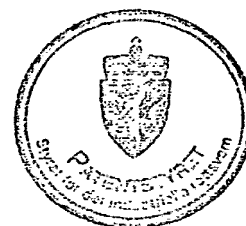


Fig. 3D



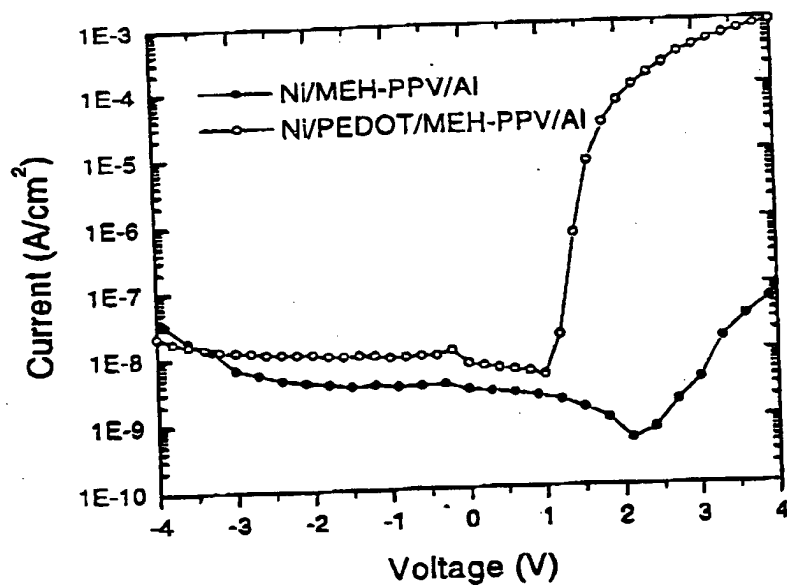


Fig. 3E

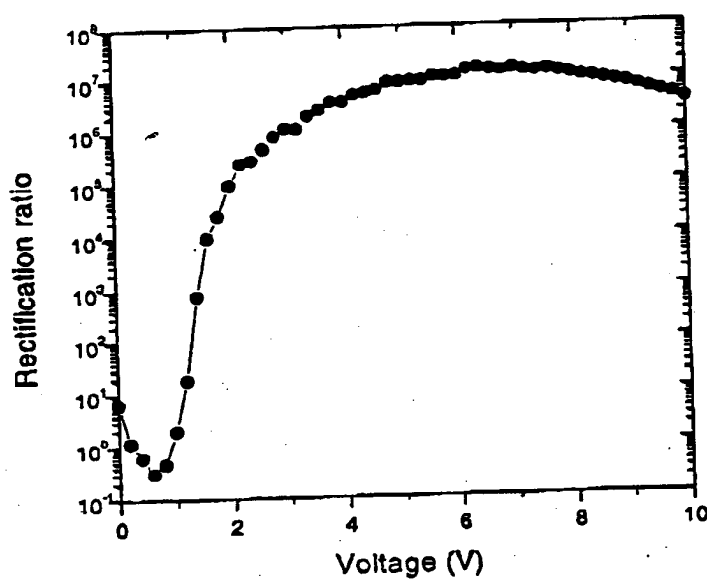


Fig. 3F

